

(5)

**Abstract of JP 48-5507 A**  
**(Published on January 24, 1973)**

A printing ink composition for polyolefin surfaces, comprising as a main binder component a chlorinated propylene-ethylene copolymer obtained by chlorinating, to a chlorine content of 20 to 45 wt.%, a propylene-ethylene copolymer containing 2 to 15 wt.% of ethylene component.

**BEST AVAILABLE COPY**

(5)



# 特 許 願 (3)

昭和46年4月18日

特許庁長官 佐々木 学 殿

②特願昭 46-24416    ⑪特開昭 48-5507

④3 公開昭48.(1973) 1.24 (全 6 頁)  
審査請求 無

⑬ 日本国特許庁

## 公開特許公報

1 発明の名称

インキ組成物

2 発 明 者

住 所 山口県玖珂郡和木村大字和木 855-16

氏 名 高 岡 隆 郎

(他 1 名)

庁内整理番号

7124 46

⑤2日本分類

116 B012

3 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内 1-4-8

氏 名 (854) 山崎パルプ株式会社

代表者 鈴木 太 郎

(他 1 名)

(国 籍)

4 代 理 人

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 2 号 丸の内八重洲ビル 330 号  
郵便番号 100 電話 (212) 3431 (代)

(3667) 弁護士 谷 山 輝



明 細 書

1 発明の名称 インキ組成物

2 特許請求の範囲

エチレン成分が直鎖で 2 ~ 15 重であるプロピレン・エチレン共重合体を塩基含有率 20 ~ 45 重量%まで塩基化した塩基化プロピレン・エチレン共重合体を主たるバインダー成分とするポリオレフィン表面に対する印刷インキ用組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はプロピレン・エチレン共重合体(以下 P/E コポリマーと略す)の塩基化物を主たるバインダーとするインキ組成物に関するものである。

従来、印刷用インキはもっぱら紙をその対象として発展してきたものであるが、近年をなつて石油化学の進歩とともに、プラスチックフィルム(例えば、ポリプロピレンフィルムあるいはポリエチレンフィルムなど)が市場に出始め急速にその需要が増加の傾向にあるのが現状である。それとともに、これらプラスチックフィルムに適す

る印刷インキ、印刷技術の要求が高まり、これまで種々の検討が行なわれてきた。しかしながら一般的によく知られている如く、ポリプロピレンフィルムとかポリエチレンフィルムなどのプラスチックフィルムは紙の場合と異なり無極性物質であるため、また化学的な安定性、溶剤に対する安定性が大きいため、そのままではインキの密着性がほとんどないと首つても過言ではない。したがって、インキの密着性を改善するため、上記プラスチックフィルムの表面をある種の方法で処理すること(例えば、コロナ放電処理、高周波放電処理、ガスフレーン処理または化学的な重クロム酸処理)により、その表面を活性化し、インキの密着性を改善させることが公知であるが黄変、脆化等の副作用を伴う場合がある。

無処理のプラスチックフィルムにおいては、その表面が化学的に不活性であり、同時に生体自体が柔軟性と延伸性を持つている関係上、この種のフィルムに対する印刷インキに使用されるバインダーとしては、ゴム系のバインダー、一般には適



化ゴムを主体としたものが用いられているが軟化点が低いので低温下での実用性に乏しいのが欠点である。

一方処理したプラスチックフィルムにおいては、無処理のプラスチックフィルムと比較すると、インキの密着性は著しく改善されており、このものに対する印刷インキ用バインダーには、ポリアミド系のバインダーが一般に用いられているが、耐油性において著しく劣る。プラスチックフィルム印刷物の応用において起りやすい現象として、油性物により、インキが影響を受けることが当然考えられ、その結果インキがとれたり、ブロッカングの原因となることは必至である。

本発明者等は、このような欠点を除去改良すべく、種々試行研究を重ねた結果、本発明に到達し、このような欠点を除去し得た。

本発明はエチレン成分が2～15%であるP/Eコポリマーを塩素化することによつて得られる塩素化物を主体とするポリオレフィン用印刷インキ組成物であり、種々の優れた特性を有するもので

(3)

第1表 P/Eコポリマーのエチレン含有率と塩素化度と溶融状態との関係

エチレン成分 (%)	1%	3%	6%	13%
20	U	U	Q	Q
25	U	B	B	B
35	Q-B	B	B	B
45	B	B	B	B

エチレン成分

U: Gel 状態

Q-B: かなり粘性を有する

B: ソル状態

第2表 P/Eコポリマーのエチレン含有率と塩素化度とPPフィルムへのインキの密着性

エチレン成分 (%)	1%	3%	6%	13%
20	B	B	B	B
25	B	B	B	J-P
35	Q	Q	Q	P
40	P	P	P	P

エチレン成分

B: 優秀

U: 優

J-P: 良

P: 不良

(5)



特開 昭48-5507 (2)

ある。

本発明の原料に使用するP/Eコポリマーは230℃で測定したメルトインデックスが2～10g/10分間であることが好ましい。

このようにP/Eコポリマー中のエチレン成分の範囲を限定した理由は、エチレン含有率が2%よりも低い時は、第1表から明らかなように、低塩素化領域での塩素化物がゲル化を起し、作業性が改善されないためであり、逆にエチレン含有率が15%よりも高いものは製造上困難であるので入手出来ず、またエチレン含有率が多いとPPフィルムへのインキの密着性が低下することによる。



本発明の方法によつて得られる塩素化物をポリエチレンやポリプロピレンなどのプラスチックフィルムへの印刷用インキのバインダーとして用いる場合の塩素化度は20～45重量%、好ましくは22～35重量%である。塩素化度が20重量%以下の時は、ワニスがゲル化を起し、作業性が悪くなり、また塩素化度が45重量%を超える時は、インキの密着性が低下するため、実用に供することが困難となる。このことは、第1表、第2表の結果から明らかである。

従来ポリプロピレンフィルムなどへの印刷インキ用バインダーとしては塩素化アイソタクチックポリプロピレン（以下OI-IPPと略す）が使用されている。ところが、このOI-IPPをバインダーとして使用したインキでは、ポリプロピレンフィルムへのインキの密着性を向上させるには低塩素化度のものを使用せねばならないが、公知の如く、塩素化度を低くすると、実用される温度、実用される濃度にて、十分なる液状を保てず、ゲル化を起して、実用に供し難くなる。また塩素化度を

(6)

高くすると、上記のようなゲル化を起すことがなく、作業性は改善されるが、ポリプロピレンフィルムへのインキの密着性が低下するという不都合を生じる。そのため、密着性、および作業性をともに満足しうる塩素化度の領域としては一般に塩素化度が30~40重量%のところに甘んじているのが現状で、更にポリプロピレンフィルムへの密着性が強く、作業性も良好な印刷用インキバインダーの出現がこの分野の業界の急務であり、これに答えるものが、本発明である。本発明は、前記P/Eコポリマーの塩素化物が、従来公知のD-I-IPPと比べると、第1図に示した如く、塩素化度が数重量%低くても、ワニスの粘度が低く、インキ化に際し、良好な液状を保ち、インキ化が容易であり、しかも顔料とのぬれが優れ、保存安定性がよいという発見に基づいてなされたものである。このものは、ポリプロピレンフィルムへの密着性が優れているのみならず、ポリエチレンフィルムに対しても密着性を具備しているという予想せざる特徴をも有している。

(7)

加し、ザーン Cup No. 5 を用いて  $20 \pm 2$  秒で調整する。上記で得られたインキの性状およびプラスチックフィルムに塗布した時の性能について第4表に示す。

第3表 インキの組成物

ワニス (P/E コポリマー塩素化物)	100 部
顔料 *	25 あるいは 10 部
溶剤 (トルエン)	所定粘度補正量

\* 白インキ (TiO<sub>2</sub>) の場合は 25 部

赤インキ (カーミン 5 BN) の場合は 10 部

特開 昭48-5507 (3)

次に本発明の代表的な例を示すが、本発明は、この実施例に限定されるものではない。

## 実施例

P/E コポリマー-300g (商品名 三井ノーブレン BJH 230C の M.I 値 4g/10 分間) を四塩化炭素 7 とに 110℃ で均一溶解させる。その状態を保持しながら、攪拌しつつ塩素ガスを 400g/hr の流速で導入し、塩素化をする。この場合、暗黒下で触媒を用いて塩素化してもいいし、紫外線照射によつても塩素化が可能である。所定の塩素化度で達せしめた後、脱気、中和を行い、反応液をメタノール中に滴下して塩素化 P/E コポリマーを析出せしめる。

上記塩素化 P/E コポリマー析出物をトルエンに濃度 30% で溶解し、第3表に示す如きインキ組成物を得た。そのインキの調製方法について記述すると、まずカップに所要ワニスと所定量の顔料ならびに溶剤を適量添加し、ガラス玉 100g を入れ、2 hr 練り、必要に応じて適宜溶剤を添

(8)

第4表 インキの性状試験 (白インキ)

インキバインダー	本 発 明 品			従来の塩素化 ポリプロピレン	塩化ゴム		
塩素化度 (%)	23.0	26.5	33.8	24.0	30.1	—	
インキ化容易 <sup>1</sup>	易	易	易	難	易	易	
インキ安定性 <sup>2</sup>	正 常	正 常	正 常	インキ化不可 能	正 常	正 常	
耐 油 性 <sup>3</sup>	優 秀	優 秀	良		優	不良	
プラスチックフィルム <sup>4</sup>	PP	PE	PP		PE	PP	PE
密着強度 <sup>5</sup>	◎	○	◎		○	◎	△
もみ強度	優	優	優		優	優	良
ブロッキング性 <sup>6</sup>	なし	なし	なし		なし	なし	あり

注)

- インキ調製時の作業性の状態判定。
- 所定期間 (2~3ヶ月) 放置後のインキの状態判定。
- パターおよび大豆油に対する抵抗性判定。

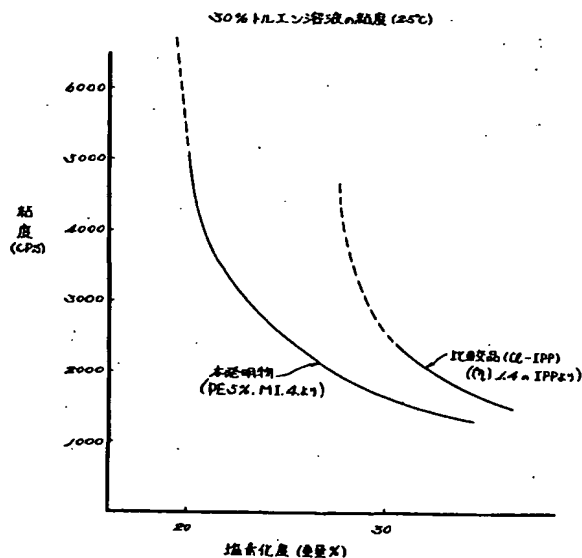


4. ポリプロピレンフィルム (PP) およびポリエチレンフィルム (PE) の厚みはそれぞれ 50 μ、30 μ である。
5. PPフィルムに対してはセロテープ、PEフィルムに対しては紙テープによる剥離後の状態を示し、  
× < △ < ○ < ⊙ の順である。
6. 500 g/d、50℃、2 atm で塗工面の非塗工面へのうらうつりを調べる。

第4袋にみられるように、インキ調整時の作業性は従来の OI-IPP が塩素化度 30 以上でなければインキ化が出来ないのに対し、本発明品は、理想的とも言える低塩素化度のものでも容易にインキ化することが出来、またインキの安定性も正常で増粘したり、ゲル化を起して使用不可能となることがない。このように低塩素化物でも何ら支障なく使用し得るためにポリプロピレンフィルムへの密着性はもちろんのこと、ポリエチレンフィルムに対しても密着性が良好なることが明らかとな

00

第 1 図



特開 昭48-5507 (4)

つた。

なお第4袋には白インキの場合について示したが、その他の顔料の場合についても同様の結果が得られた。

## 4 図面の簡単な説明

第1図はプロピレン・エチレン共重合体の塩素化度とその30%トルエン溶液の25℃における粘度との関係を示すグラフである。

代理人 谷 山 輝



箕 浦



岸 田 正



新 部 興



(4)

## 5 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 図面 1通
- (3) 委任状 1通
- (4) 出願審査請求書 1通

## 6 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## (1) 発明者

山口県岩国市飯田町2丁目3番10号

村 主 信 彦

## (2) 特許出願人

## (3) 代理人

東京都千代田区丸の内2丁目6番2号 丸の内八重洲ビル330号

(6348) 弁理士 箕 浦



同所 (6754) 同 岸 田 正



同所 (6753) 同 新 部 興



## 手続補正書

昭和46年6月30日

特許庁長官 佐々木 学 殿

## 1. 事件の表示

昭和46年特許第74416号

## 2. 発明考案の名称

インキ組成物

## 3. 補正をする方

事件との関係 出願人

住所(居所) 東京都千代田区丸の内2丁目6番地丸の内八重洲ビル330

氏名(名称) (234) 山陽バルブ株式会社

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番地丸の内八重洲ビル330

氏名 (3667) 谷山 洋

特許庁長官の印

特許庁長官の印

7. 補正の対象 明細書第1項

8. 補正の内容 別紙のとおり



特開昭48-5507(5)

## 補正書

本願明細書中下記事項を補正致します。

## 記

1. 特許請求の範囲を別紙の如く訂正する。

2. 第4頁10～12行目において

「製造上困難である……することによる。」

とあるを削除し、次の文の様に改める。

「印高塩素化領域でゲル化を起して作業性が劣化する事

印高塩素化領域でPPフィルムへ密着性が低下する事

印ブロッキングを起しやすくなる事

等の理由から好ましくない。」

3. 第5頁第1段中

「45」の項の上から4行目に

「45」とあるを「40」と訂正。

「55」の項の「15」の欄の上から3行目に

「10-8」とあるを「8」と訂正。

「55」の項の「15」の欄の上から4行目に

「8」とあるを「/」と訂正。

## 4. 第5頁第1段中

注10: Gel状態」とあるを

10: ゲル状態」と訂正する。

## 5. 第5頁第2段中

「55」の項の「15」の欄の上から4行目に

「F」とあるを「/」と訂正する。

## 6. 第6頁4行目と7行目に

「45重量%」とあるを失々

「40重量%」と訂正する。

## 7. 第6頁下から4行目に

「公知の如く、」とあるを

「第1図に示す如く、」と訂正する。

## 8. 第8頁4～5行目に

「(商品名 三井ノープレン BJR)」とあるを

「(エチレン成分5%)」と訂正する。

## 9. 第9頁4行目と第5段の間に次の文を挿入する。

「なお、第4表には各々エチレン含有率2% MI 8、エチレン含有率10% MI 5の $\frac{1}{2}$ コポリマーを原料として作った塩素化物を主たるバインダーとする組成物の場合の結果も示す。」

10. 第10頁第4段を下記の如く訂正する。

第4表 白インキ性状試験

バインダー	原料	塩素化度 wt%	インキの 溶解性 1)	インキの 安定性 2)	インキの 耐油性 3)	密着性5)		ブロッキング性6)	
						対 PE <sub>0</sub>	対 PP	対 PE	対 PP
P <sub>2</sub> 40マ	22.6	易	正常	優秀	◎	○	優秀	優	なし
	E 2%	25.2	易	良	◎	○	良	良	なし
	MI 8	33.5	易	良	◎	△	良	良	なし
P <sub>2</sub> 40マ	23.0	易	良	優秀	◎	○	良	良	なし
	E 5%	24.6	易	良	◎	○	良	良	なし
	MI 4	33.8	易	良	◎	△	良	良	なし
P <sub>2</sub> 40マ	22.2	易	良	優秀	◎	○	良	良	なし
	E 10%	24.7	易	良	◎	○	良	良	なし
	MI 3	32.9	易	良	◎	○	良	良	なし
Iso PP	24.0	融	インキ化不能						
	30.1	易	正常	優	◎	△	優秀	良	なし
塩化ゴム		易	良	不良	×	×	良	あり	あり

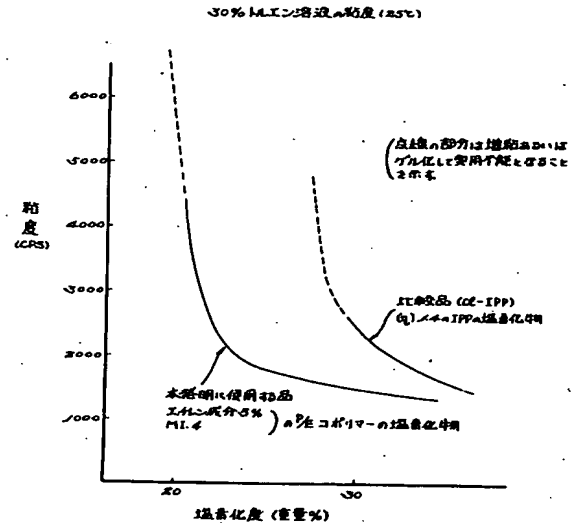
注 10. 塩素化度と溶解性、安定性、耐油性、密着性、ブロッキング性の関係を示す。

## 2 特許請求の範囲

エチレン成分が重量で2～15多であるプロピレン-エチレン共重合体を塩素含有率20～40重量多まで塩素化した塩素化プロピレン-エチレン共重合体を主たるバインダー成分とするポリオレフィン表面に対する印刷インキ用組成物。

特開 昭48-5507 (6)

図 1 部



## 名称変更届

昭和47年6月8日

特許庁長官 井土 武久 殿

1. 事件の表示 昭和46年特許第24416号

2. 発明の名称  
インキ組成物

3. 名称を変更した者

事件との関係

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

旧 名 称 山陽パルプ株式会社

新 名 称 山陽国策パルプ株式会社

専任代表者 鈴木 太郎

4. 添付書類の目録

(1) 名称変更を証明する書面

1 通

特許メモ

昭 50 3. 5 発行

特許法第17条の2による公報の訂正  
昭和46年特許願第4416号の明細書(特開  
昭48-5507号 昭48-1124  
発行の公開特許公報48-56号掲載)は公  
開後の補正に基づいてその公報を下記のとおり訂  
正する。

7124.46 116 B012

## 手続補正書

昭和49年7月2日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

## 1 事件の表示

昭和46年特許願第26416号

## 2 発明の名称

イン組成物

## 3 補正をする者

事件との関係 出願人

住所(居所) 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

氏名(名称)(23条) 山陽国策パルプ株式会社

## 4 代理人

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号丸の内八重洲ビル330

氏名(36条) 谷山輝雄 1234

## 5 補正命令の日付

昭和 年 月 日

## 6 補正により増加する発明の数

## 7 補正の対象 明細書

8 補正の内容 別紙のとおり  
明細書

## 補 正 書

本動明細書中下記事項を補正いたします。

## 配

## 1 第4頁4行目に

「分間」とあるを

「min」と訂正する。

2 第4頁10行目に(昭和46年6月30日付手  
続1頁8行目)

「ゲル化」とあるを

「融分離」と訂正する。

3 第4頁12行目に(昭和46年6月30日付手  
続補正第1頁10行目)

「PPフィルムへの密着性」とあるを

「PPフィルムへの密着性」と訂正する。

## 4 第5頁第1表中に

「0-8」かなり粘性を有する」とあるを削除す  
る。

## 5 第8頁5行目に

「250℃のM.I値4分/10分間」とあるを

「250℃のメルトインデックス(以下M.Iと

略す)4分/10 min」と訂正する。

## 6 第8頁6行目に

「110℃で均一溶解させる」とあるを

「110℃加圧下で均一溶解させる」と訂正する。

## 7 第9頁1行目に

「ザーン Cup」とあるを

「ザーンカップ」と訂正する。

## 8 第10頁表4を次の如く訂正する。

第4表 白インキ性状試験





バインダー	原 料	増量化率 wt%	インキ 化の 容易 1)	インキ の安定 性 2)	インキ の耐 油性 3)	インキの密着性(4)					
						対 PP A	対 PE A	対 PP B	対 PE B	対 PP C	対 PE C
P-コポリマー E-7 25 MI 5	22.6	易	正常	優秀	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	25.2	易	正常	良	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	53.6	易	正常	良	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
P-コポリマー E-7 5 MI 4	23.0	易	正常	優秀	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	26.6	易	正常	良	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	53.4	易	正常	良	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
P-コポリマー E-7 10 MI 5	22.2	易	正常	優秀	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	24.7	易	正常	良	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	52.9	易	正常	良	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
IPP	24.0	難	インキ化不能								
	50.1	難	正常	優	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
増化ゴム		易	正常	不良	×	×	×	×	×	×	×



昭 50 3. 5 発行

第11頁8行目と9行目の間に次の文を挿入する。

「 $\alpha$  はエチレン含有率 ( $\alpha$  は第4表の注7を示す)」

代理人	谷 山 輝 雄	
	笠 浦	
	岸 田 正 行	
	新 部 興	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**